

Termodinâmica

- teoria fenomenológica baseada em relações (equações de estado) e leis empíricas (leis da Termodinâmica)
- descreve o comportamento de sistemas macroscópicos em interação com a vizinhança, a partir de poucos parâmetros experimentais (variáveis de estado)

sistemas $\left\{ \begin{array}{l} \text{gás molecular contido em um recipiente} \\ \text{sólido cristalino sob a ação de um campo magnético} \end{array} \right.$

eq. de estado $\left\{ \begin{array}{l} PV = nRT = NkT \text{ (eq. de Clapeyron)} \\ M = C B/T \text{ (lei de Curie)} \end{array} \right.$

variáveis de estado

{	energia (U), volume (V), no de constituintes (N), entropia (S), magnetização (M) (extensivas)
	pressão (P), temperatura (T), potencial químico (μ), campo magnético (B) (intensivas)

macroestado (U, N, V)

Física Estatística

- teoria interpretativa que permite a determinação das propriedades de sistemas em processos reversíveis, das equações de estado e das próprias leis da Termodinâmica.
- abordagem mais física e probabilística, condicionada às teorias fundamentais da Física (Mec. Clássica, Quântica e Eletromagnetismo)

propriedades : calor específico (c), susceptibilidade (χ)

- propriedades e variáveis de estado resultam de médias estatísticas de grandezas associadas aos constituintes do sistema
- processos espontâneos são irreversíveis (efeitos dissipativos - calor, atrito, histerese ou difusão)
- processos reversíveis na prática são processos quase estáticos (que ocorrem lentamente em relação ao tempo de relaxação dos constituintes do sistema) nos quais pode-se desprezar efeitos dissipativos.

Calor, Trabalho e 1ª lei da Termodinâmica

variação de energia $\left\{ \begin{array}{l} \text{trabalho (W)} : \boxed{\int P dV}, \boxed{\int \mathbf{B} d\mathbf{M}} \quad \text{devido a ações mecânicas ou eletromagnéticas} \\ \text{calor (Q)} - \text{não envolve q.q. tipo de trabalho, nem ganho ou perda de partículas constituintes.} \end{array} \right.$

$$\boxed{Q = C \Delta T}$$

↳ capacidade térmica (resistência à variação de temperatura ao receber ou ceder calor)

1ª lei da Termodinâmica (sistemas c/ n.º fixo de partículas)

$$\boxed{\Delta U = Q - W} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta U = -W_{\text{adiab.}} \quad (\text{processos adiabáticos}) \\ \Delta U = 0 \Rightarrow U = \text{cte} \quad (\text{sistemas isolados}) \end{array} \right.$$

- energia interna - variável de estado - caracteriza o estado de um sistema
- calor e trabalho - quantidades definidas apenas quando há a variação do estado de um sistema, dependem dos processos envolvidos (isotérmicos, isométricos, isobáricos, adiabáticos, isentrópicos, ...)

Entropia, irreversibilidade e 2ª lei da Termodinâmica

entropia (S) — variável de estado ^{extensiva} que caracteriza a irreversibilidade dos fenômenos macroscópicos

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \Big|_{\text{reversível}}$$

(Clausius, 1854)

variação de entropia ^{de} um sistema fechado ao receber ou ceder uma pequena quantidade de calor (Q) à temperatura T

2ª lei da Termodinâmica (princípio de irreversibilidade)

"a variação da entropia de um sistema isolado devido a processos naturais nunca é negativa".

"a entropia de um sistema isolado nunca decresce".

$$\Delta S \geq 0 \iff S_{\text{final}} \geq S_{\text{inicial}} \quad (\text{sistema isolado})$$

"o estado de equilíbrio de um sistema isolado é um estado de máxima entropia"

1ª lei e 2ª lei para processos reversíveis

$$dU = Tds - dW$$

- Do mesmo modo que a energia interna, a entropia é definida a menos de uma constante, ou seja, apenas variações de energia e entropia são determinadas pela Termodinâmica.
- Como a entropia é uma variável de estado, pode-se calcular a variação de entropia de um sistema em qualquer processo (reversível ou irreversível), a partir de um processo reversível concebível que leve o sistema do estado inicial ao estado final, determinando-se a variação de energia interna e o trabalho para realizar tal processo.

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

- Para um gás ^{ideal} molecular ($dU = C_v dT$, $PV = nRT$), que evolui de um estado (P_1, V_1, T_1) para (P_2, V_2, T_2) ,

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- Para processos adiabáticos ($\Delta S = 0$): $V_2 > V_1 \Rightarrow T_2 < T_1$ (resfriamento)
(expansão adiabática)

Entropia em transição de fase

- Durante uma transição de fase, como a fusão de uma amostra de gelo em água, variáveis intensivas como a pressão e a temperatura permanecem constantes até que toda a massa da amostra de gelo tenha se fundido.
- O calor (Q) transferido ao gelo, necessário para a mudança de estado, é proporcional à massa (m) da amostra

$$Q = m L_F \quad \text{onde } L_F \text{ é o } \underline{\text{calor latente de fusão do gelo}}$$

($\sim 79,6 \text{ cal/g}$)

- Assim, a variação de entropia (ΔS) da amostra pode ser calculada por

$$\Delta S = \frac{Q}{T_F} = \frac{m L_F}{T_F}$$

Por exemplo, p/ª derreter 1 kg de gelo à pressão de 1 atm, quando $L_F = 79,6 \text{ cal/g}$,

$$\Delta S = \frac{10^3 \times 79,6}{273,15} = 291 \text{ cal/K} = 1218 \text{ J/K}$$

Potencial químico

- energia de um sistema pode ser alterada se o sistema ganha ou perde partículas.
- enquanto a temperatura caracteriza o eq. térmico, o potencial químico (μ) caracteriza o equi. líbrio difusivo
- de acordo com Gibbs (1875), a 1ª lei da Termodinâmica deve ser expressa como

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

N_i - no de partículas do tipo i
 μ_i - potencial químico

$$\mu_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U,V}$$

N_1, U_1, V_1	N_2, U_2, V_2
-----------------	-----------------

$$\begin{aligned}
 N_1 + N_2 = \text{cte} &\Rightarrow dN_2 = -dN_1 \\
 U_1 + U_2 = \text{cte} &\Rightarrow dU_2 = -dU_1 \\
 V_1 + V_2 = \text{cte} &\Rightarrow dV_2 = -dV_1
 \end{aligned}$$

$$S(N_1 + N_2, U_1 + U_2, V_1 + V_2) = S_1(N_1, U_1, V_1) + S_2(N_2, U_2, V_2)$$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S}{\partial N_2} dN_2 + \frac{\partial S}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S}{\partial U_2} dU_2 + \frac{\partial S}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S}{\partial V_2} dV_2$$

$$dS = \left[\underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1, V_1}}_{\mu_1} - \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial N_2} \right)_{U_2, V_2}}_{\mu_2} \right] dN_1 + \left[\underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1, V_1}}_{1/T_1} - \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2, V_2}}_{1/T_2} \right] dU_1 + \left[\underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, U_1}}_{P_1/T_1} - \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{N_2, U_2}}_{P_2/T_2} \right] dV_1$$

Em equi. líbrio, quando a entropia atinge um valor máximo,

$$dS = 0 \Rightarrow \begin{cases} \mu_1 = \mu_2 & (\text{eq. difusivo}) \\ T_1 = T_2 & (\text{eq. térmico}) \\ P_1 = P_2 & (\text{eq. mecânico}) \end{cases}$$

Função ou potenciais termodinâmicos (Gibbs - 1875)

$$dU = Tds - PdV + \mu dN \Rightarrow U(S, V, N) \Rightarrow \boxed{-\Delta U = W_{\text{adib.}}} \quad (N - \text{fixo})$$

- 1ª lei $\Rightarrow$ "o estado de equilíbrio de um sistema isolado ($\Delta U = 0$) é um estado no qual a energia interna assume um valor mínimo!"

$$\bullet \quad Tds = d(Ts) - sdT \Rightarrow d(\underbrace{U - TS}_F) = -SdT - PdV + \mu dN \Rightarrow \boxed{\begin{array}{l} F(T, V, N) \rightarrow \text{função ou energia} \\ \text{de Helmholtz} \\ F = U - TS \end{array}}$$

$\boxed{-\Delta F = W_{\text{rot.}}} \quad (N - \text{fixo})$

(no fixo de partículas)

"o estado de equilíbrio de um sistema fechado em processos isotérmicos ^{isométricos} é um estado no qual a energia de Helmholtz assume um valor mínimo!"

$$\bullet \quad PdV = d(PV) - VdP \Rightarrow d(\underbrace{U - TS + PV}_G) = -SdT + VdP + \mu dN \Rightarrow \boxed{\begin{array}{l} G(T, P, N) \rightarrow \text{função ou} \\ \text{potencial de Gibbs} \\ G = U - TS + PV = F + PV \end{array}}$$

$\boxed{-\Delta G = S\Delta T + V\Delta P}$

"o estado de equilíbrio de um sistema fechado em processos isotérmicos e isobáricos é um estado no qual o potencial de Gibbs assume um valor mínimo!"

3ª lei da Termodinâmica (Nernst - 1906)

- O fato de o calor específico dos sólidos tender a zero com a temperatura, decorre da hipótese de que qualquer variação de entropia tende a cessar quando a temperatura de um sistema se aproxima lentamente do zero absoluto.
- Assim, pode-se considerar o valor da entropia a 0K como uma constante arbitrária.
- Segundo Planck, levando-se em conta o comportamento quântico dos sistemas, a entropia se anula a 0K .

3ª lei da Termodinâmica

" a entropia de um sistema se anula quando sua temperatura se aproxima de 0K ."

* excepto para sistemas desordenados como os vidros e os sólidos não-cristalinos.

Problemas

- ① Determine a variação de entropia de 1 mol de átomos de prata ao ser aquecido de 0°C a 30°C .
($C_v = 6,00 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{C}$) . ($0,635 \text{ cal/K}$)
- ② Um quilograma de água a 0°C é colocada em contato com uma fonte térmica à 100°C . Quando a água atingir a temperatura de 100°C , determine: ($C_p^{\text{água}} = 4,18 \text{ J/g}^{\circ}\text{K}$)
- a) a variação de entropia da amostra de água; (1304 J/K)
 - b) a variação de entropia do sistema (amostra + fonte); (184 J/K)
 - c) uma maneira da variação de entropia do sistema ser nula.
- ③ Um corpo de capacidade térmica à pressão constante (C_p) e temperatura T_i é colocado em contato com uma fonte térmica à temperatura T_F . Determine a variação de entropia do sistema (corpo + fonte), e mostre que é positiva.